

文章编号:1000-4092(2022)03-480-06

无规微支化微交联缔合聚合物的合成及性能评价*

张峰¹, 王琪譞¹, 王浩帆¹, 王裕馨², 刘博峰¹, 吕龙¹

(1. 中国石油玉门油田公司工程技术研究院, 甘肃 酒泉 735000; 2. 中国石油玉门油田公司老君庙采油厂, 甘肃 酒泉 735000)

摘要: 为了提高聚丙烯酰胺驱油剂的耐温抗盐性能, 采用分子结构设计思路, 从高分子的一级、二级结构入手对聚合物结构进行设计, 对高分子的高级结构、分子链聚集状态进行分析整合, 以AM、AMPS为主要单体, 引入自制的疏水单体和枝化单体合成了一种无规微支化微交联缔合聚合物, 采用正交试验方法研究了AM与AMPS物质的量比、支化单体加量、疏水单体加量、pH值和引发温度对聚合物黏度的影响, 并研究了该聚合物的耐温抗盐性能。研究表明, 各因素对聚合物黏度影响的主次关系为: 支化单体加量 > 疏水单体加量 > AM/AMPS配比 > 体系pH值 > 引发温度。当AM、AMPS物质的量比为5:1, 支化单体加量为0.5%, 疏水单体加量为1%, 体系pH值为7, 引发温度为2℃时合成聚合物溶液具有最高的黏度。合成的无规微支化微交联缔合聚合物具有较高的特性黏数(2868 mL/g)、更低的不溶物含量(0.12%)、更高的聚合物黏度、更优异的热稳定性能, 在矿化度40 000 mg/L、95℃高温老化180 d后, 质量浓度为1500 mg/L的聚合物溶液黏度为12.8 mPa·s, 黏度保留率可达到85%以上。老化后无规微支化微交联缔合聚合物溶液仍可满足驱油剂对驱油黏度要求, 聚合物溶液在地层具有较优异的长期稳定性。

关键词: 聚丙烯酰胺; 微支化; 微交联; 疏水缔合; 提高采收率

文献标识码: A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.017

中图分类号: TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着聚合物驱油剂的应用, 在矿场实际应用中暴露出许多不足, 尤其在高温高矿化度储层, 聚丙烯酰胺会发生热降解、剪切降解及氧化降解, 进而使其黏度急剧下降, 起不到驱油效果^[1-2]。为克服以上缺点和不足, 科学工作者采取了合成两性聚合物法、磺化改性法、引入含有疏水基团的单体合成疏水缔合聚合物等方法来提高聚合物的耐温抗盐性能^[3-4]。刘存辉等^[5]通过在分子链中引入不同官能团, 利用基团的相互作用和分子链的结构互补, 提高了聚合物的耐温抗盐性, 合成的聚合物在65℃、

矿化度10 000 mg/L, 聚合物浓度1500 mg/L条件下溶液黏度可达到26 mPa·s, 在温度90℃下老化7 d后的黏度保留率为65%, 但其测定时的矿化度较低, 且老化时间较短。何相洋等^[6]合成了一种新型磺化共聚物, 并将磺化共聚物与北京恒聚的梳型聚合物、大庆炼化的超高分子量聚合物相比较, 在85℃、矿化度为20 609 mg/L(钙镁含量490 mg/L)的条件下, 浓度为1 600 mg/L的聚合物溶液黏度分别为13.45、7.31和4.89 mPa·s, 磺化共聚物溶液在温度85℃下老化90 d后的黏度保留率达到80.7%, 说明合成的磺化聚合物的长期稳定性能更好, 但聚合物溶液黏度太低, 不能达到良好的驱油效果。李新勇等^[7]

* 收稿日期: 2021-02-20; 修回日期: 2021-04-26。

基金项目: 国家科技重大专项“水平井整体注水稳油控水及综合挖潜技术”(项目编号2017ZX05030-001)。

作者简介: 张峰(1991—), 男, 工程师, 东北石油大学石油工程专业学士(2014), 从事聚合物产品研发及油水井压裂施工方面的工作, 通讯地址: 735000 甘肃省酒泉市肃州区玉门油田工程技术研究院, E-mail: 940265569@qq.com。

在分子链中引入了既可增加分子链的刚性又可抑制酰胺基高温水解的环状结构,在温度为 110 °C、矿化度为 45 437 mg/L 的条件下浓度为 3 000 mg/L 的聚合物溶液老化 20 d 后的黏度为 12.6 mPa·s,合成的聚合物耐温性较好,但其聚合物浓度是常规注入聚合物浓度的 2 倍。姜祖明^[8]制备的疏水缔合聚合物在温度为 90 °C、矿化度为 3.2×10^4 mg/L 的条件下老化 60 d 后的溶液黏度为 40 mPa·s,但其黏度保留率仅为 33.33%。开发具有耐温抗盐和长期热稳定性的聚合物驱油剂是当前聚合物驱亟待解决的重要问题之一。

本文采用分子结构设计思路,不仅从高分子的一级、二级结构入手对聚合物结构进行设计,而且对高分子的高级结构、分子链聚集状态进行分析整合,使聚合物形成一种无规微支化微交联缔合结构,减少聚合物对温度及二价金属离子的敏感程度,提高产品的耐温抗盐性能,使产品在较高温度、含有较多二价金属离子的油藏中可以保持较高的表观黏度,使产品可以应对高温、高矿化度的油层。同时,采用共聚后水解工艺,不仅将功能性单体引入分子链中,且保证了聚合物具有超高相对分子质量,使合成的聚合物不仅具有微支化微交联结构,而且具有疏水缔合结构,提高聚合物的耐温抗盐性能,具有优异的老化稳定性。以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为主要单体,引入自制的疏水单体和枝化单体合成了一种无规微支化微交联缔合聚合物,采用正交试验研究了 AM 与 AMPS 物质的量比、支化单体加量、疏水单体加量、pH 值和引发温度对聚合物黏度的影响,并研究了该聚合物的耐温抗盐性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM),工业级二次精制,山东诺尔生物科技有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),工业级,潍坊润伟贸易有限公司;支化单体(*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺)、疏水单体(丙烯酰氧基丙基三全氟辛基甲氧基硅烷),自制;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO),工业级,济南耀辉化工有限公司;氢氧化钠、甲酸钠、偶氮二异丁腈、过硫酸铵、硫酸亚铁,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。模拟盐水 I,矿化度为 2 410 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L)为:Na⁺ 947.5、Cl⁻ 1 462.5;模拟盐水 II,矿化度为 19 334 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L)

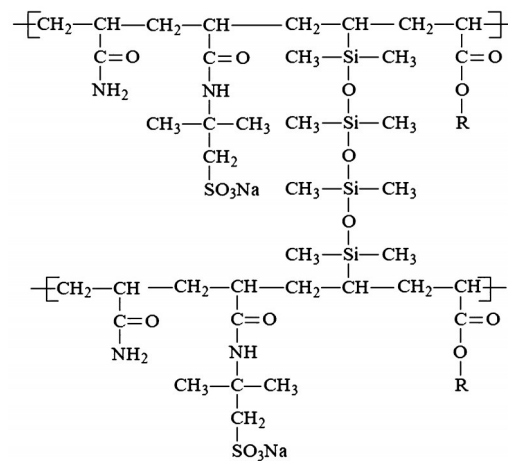
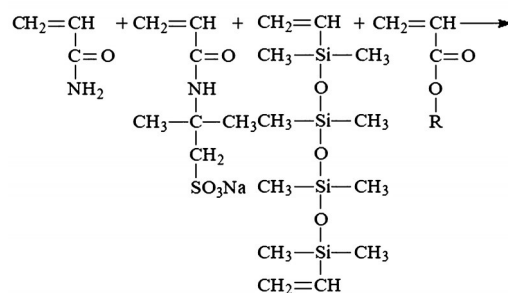
为:Na⁺ 6 993、Cl⁻ 11 827、Ca²⁺ 412、Mg²⁺ 102;模拟盐水 III,矿化度为 40 000 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L)为:Na⁺ 12 766、Cl⁻ 24 734、Ca²⁺ 2 000、Mg²⁺ 500。

DV-2 型 Brookfield 黏度计,美国博勒飞公司;乌氏黏度计,内径为 0.55 mm,上海晖创化学仪器有限公司;P1010 型液相色谱仪,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司;F-80 型高速万能粉碎机,常州国宇仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物的合成

在反应器中定量加入丙烯酰胺、AMPS、支化单体、疏水单体、脂肪醇聚氧乙烯醚和去离子水,充分溶解后用氢氧化钠调节溶液的 pH 值,充分混合后转入反应釜中,通氮气除氧 20 min,加入高温引发剂偶氮二异丁腈,再通氮气 20 min 后加入低温氧化还原引发剂过硫酸铵/硫酸亚铁,并加入链转移剂甲酸钠以调整产品的相对分子质量及溶解性,在一定温度下反应约 6 h 结束后取出胶状物。将聚合物进行一次造粒,造粒后加入一定量氢氧化钠,搅拌均匀后,在水解器中 80 °C 条件下水解反应 4 h,水解完成后进行二次造粒,并进行干燥、破碎,即得到无规微支化微交联缔合聚合物,聚合反应式如下所示。



(1)

R: $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3)_3$

1.2.2 特性黏数的测定

常温下,采用蒸馏水将合成聚合物配制成质量浓度为 1 g/L 的聚合物溶液,按照国家标准 GB/T 12005.10—1992《聚丙烯酰胺分子量测定黏度法》中规定的方法,在 30 °C 的恒温水浴中用乌氏黏度计(内径 0.55 mm)测定合成聚合物的特性黏数。

1.2.3 表观黏度的测定

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》,用矿化度为 19334 mg/L 的模拟盐水配制质量浓度为 1 500 mg/L 的聚合物溶液,在温度为 75 °C、剪切速率为 7.34 s⁻¹下测定聚合物溶液的黏度 1。参照中国石油企业标准 Q/SY 119—2014《驱油用部分水解聚丙烯酰胺技术规范》用矿化度为 2 410 mg/L 的模拟盐水配制质量浓度为 1 000 mg/L 的聚合物溶液,在温度为 45 °C、剪切速率为 7.34 s⁻¹下测定聚合物溶液的黏度 2。为进一步测定合成聚合物的耐盐性能,在 SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》标准基础上将矿化度增至了 40 000 mg/L,测定在温度为 75 °C、剪切速率为 7.34 s⁻¹下聚合物溶液的表现黏度 3。

1.2.4 不溶物含量的测定

按照中国石油天然气行业标准 SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》中 6.8 规定的方法,其中溶液制备方法为:用矿化度为 40 000 mg/L 的模拟盐水 III 配制 500 mL 的质量浓度为 5 000 mg/L 的聚合物溶液,放置 12 h 后稀释至 2 000 mg/L,测定合成聚合物的不溶物含量。

1.2.5 热稳定性评价

按照 SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》中 6.13 规定的方法,将用矿化度为 40 000 mg/L 的模拟盐水 III 配制的质量浓度为 1 500 mg/L 的聚合物溶液密封后放置到设置温度为 95 °C 烘箱中,分别在老化 30、60、90、180 d 取出,在温度 75 °C、剪切速率 7.34 s⁻¹下测定聚合物溶液的黏度,以评价合成聚合物的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 聚合物黏度影响因素分析

影响聚合物溶液黏度的因素有很多,如支化单

体加量、疏水单体加量、体系 pH 值、AM 与 AMPS 配比、反应温度、反应速率、引发体系等。本文中以支化单体为支化剂合成了微支化微交联聚合物,该方法的优点是得到的微支化聚合物相对分子质量大,但支化过度时,聚合物的水溶性会大幅度降低,甚至不溶,因此支化单体加量对于聚合物至关重要;本文合成聚合物为疏水缔合聚合物,疏水单体加量对聚合物的性能也有较大影响,随着疏水单体的增加,聚合物结构中的疏水链节越多,分子间的缔合作用越强,但当疏水单体过多时,疏水单体之间形成蠕虫结构,疏水单体接入分子链后,分子内的缔合作用加强,分子间缔合作用减弱,从而导致溶液黏度降低^[9-12]。为使聚合物具有最佳的性能,合成实验中固定 AM 加量为 19%,脂肪醇聚氧乙烯醚加量为 0.1%,高温引发剂偶氮二异丁腈加量为 0.02%,氧化/还原引发剂中过硫酸铵加量为 0.03%、还原剂硫酸亚铁加量为 0.001%、链转移剂甲酸钠加量为 0.008%,主要考虑 5 个方面的影响因素:AM 与 AMPS 物质的量比、支化单体加量、疏水单体加量、pH 值和引发温度。利用 SPSS 软件设计 5 因素 4 水平正交表 L₃₂(4⁵),正交实验因素水平表如表 1 所示。后水解过程中加碱量为每千克胶体加入 24 g 氢氧化钠。通过 SPSS 软件优选出的 32 组实验,按照正交设计表进行试验合成聚合物,采用矿化度为 40 000 mg/L 的模拟盐水 III 配制质量浓度为 1 500 mg/L 的聚合物溶液的黏度(75 °C、剪切速率 7.34 s⁻¹)如表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

水平	因素				
	AM、AMPS 物质的量比	支化单体加量/%	疏水单体加量/%	pH 值	引发温度/°C
1	2:1	0.5	0.1	6	2
2	5:1	1.0	1.0	7	7
3	7:1	2.0	3.0	8	12
4	10:1	5.0	5.0	9	17

根据各因素分别在 4 个水平上均值(K_i)求得极差 R ,通过极差 R 的大小可以反映各因素对聚合物溶液黏度的影响程度,极差越大说明该因素对聚合物黏度的影响越大。极差分析表如表 3 所示。

表 2 正交实验设计表

实验组	AM、AMPS 物质的量比	支化单体加量/%	疏水单体加量/%	pH 值	引发温度/℃	黏度/(mPa·s)
1	2:1	5.0	5.0	8	2	3.4
2	2:1	1.0	0.1	6	17	9.5
3	2:1	1.0	5.0	9	7	8.2
4	10:1	2.0	0.1	7	7	7.8
5	7:1	2.0	0.1	9	12	8.5
6	5:1	0.5	1.0	8	12	14.3
7	7:1	5.0	1.0	9	2	4.8
8	5:1	2.0	3.0	6	7	7.4
9	10:1	1.0	3.0	9	2	9.2
10	7:1	0.5	5.0	7	7	10.4
11	7:1	0.5	0.1	8	17	12.9
12	2:1	0.5	3.0	9	17	12.2
13	7:1	1.0	1.0	8	7	12.1
14	2:1	2.0	3.0	8	12	7.3
15	2:1	0.5	1.0	6	7	15.6
16	10:1	0.5	0.1	6	2	12.6
17	10:1	5.0	3.0	8	7	4.5
18	7:1	5.0	3.0	6	12	4.2
19	10:1	5.0	1.0	7	17	5.7
20	10:1	2.0	5.0	8	17	5.7
21	7:1	2.0	5.0	6	2	6.2
22	5:1	2.0	1.0	9	17	9.8
23	5:1	1.0	0.1	8	2	11.2
24	5:1	5.0	5.0	6	17	3.6
25	2:1	2.0	1.0	7	2	9.3
26	7:1	1.0	3.0	7	17	10.3
27	2:1	5.0	0.1	7	12	5.2
28	5:1	1.0	5.0	7	12	10.5
29	5:1	5.0	0.1	9	7	4.7
30	10:1	1.0	1.0	6	12	10.5
31	5:1	0.5	3.0	7	2	14.2
32	10:1	0.5	5.0	9	12	9.5

表 3 极差分析表

因素	AM、AMPS 物质的量比	支化单体加量	疏水单体加量	pH 值	引发温度
K_1	8.83	12.69	9.04	8.69	8.85
K_2	9.46	10.18	10.25	9.17	8.82
K_3	8.66	7.75	8.66	8.91	8.75
K_4	8.18	4.51	7.18	8.36	8.71
R	1.28	8.18	3.07	0.81	0.14

由极差分析表可以看出, $R(\text{支化单体加量}) > R(\text{疏水单体加量}) > R(\text{AM、AMPS 物质的量比}) > R(\text{pH 值}) > R(\text{引发温度})$, 即支化单体加量对聚合物溶液黏度的影响最大, 疏水单体加量和 AM、AMPS 物质的量比次之, pH 值和引发温度对聚合物溶液黏度的影响相对较小。

在 AM、AMPS 物质的量比因素中各水平下的均值大小为: $K_2 > K_1 > K_3 > K_4$, 即当 AM、AMPS 物质的量比为 5:1 时, 合成无规微支化微交联聚合物的黏度最大。这主要是因为 AMPS 带有磺基, 具有较强的耐温抗盐性, 但随着聚合物中 AMPS 比例的继续增加, 聚合物的相对分子质量变低, 在水溶液中的黏度变低, 从而影响聚合物的驱油效率。

在支化单体加量因素中各水平下的均值大小为: $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$, 即当支化单体加量为 0.5% 时, 合成无规微支化微交联聚合物的黏度最大。这主要是因为随着支化剂加量的增大, 分子主链上的支链增加, 聚合物分子之间通过微交联, 相互交叉形成空间网状结构, 适当交联可增强分子链的刚性, 增强聚合物的耐温抗盐性能, 支化交联过度则会使聚合物水溶性变差。支化剂加量对聚合物的水溶性影响很大, 在合成实验中要准确控制支化单体加量。当支化单体加量为 0.5% 附近时, 支化交联情况较为适当。

在疏水单体加量因素中各水平下的均值大小为: $K_2 > K_1 > K_3 > K_4$, 即当疏水单体加量为 1% 时, 合成无规微支化微交联聚合物的黏度最大。聚合物的疏水侧基使得驱油剂具有一定的疏水性, 在水中各个疏水侧基之间产生疏水缔合作用而形成空间网络结构, 使得聚合物的抗盐性能显著增强, 因而其水溶液可在高矿化度条件下保持较高的黏度。但当疏水单体加量过高时, 分子链的疏水性过强, 在水中的溶解速率变慢, 从而在相同溶解时间下得到的聚合物溶液黏度偏低。由实验数据可以看出, 当疏水单体加量为 1% 时, 溶解速率较快, 聚合物溶液黏度较高。

在体系 pH 值因素中各水平下的均值大小为: $K_2 > K_3 > K_1 > K_4$, 极差 R 为 0.81, 体系 pH 值对聚合物黏度的影响相对较小。体系 pH 值为 7 时, 聚合物溶液的黏度最高, 这与体系 pH 值对反应速率的影响

有关,当体系pH值较低时,体系较容易引发,反应速率快,聚合物的相对分子质量相对较低;而当体系pH值过高后,体系引发较慢,反应速率变慢,使反应不彻底,残留单体较高,聚合物的相对分子质量相对偏低。由实验数据可以看出,当体系pH值为7时,聚合反应速率适当,聚合物的相对分子质量相对较高,聚合物溶液黏度较高。

在引发温度因素中各水平下的均值大小为: $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$,极差 R 为0.14,在实验范围内引发温度对聚合物黏度的影响相对较小。引发温度为2℃时,聚合物溶液黏度最大。

由极差分析得出的最优组为:AM、AMPS物质的量比为5:1,支化单体加量为0.5%,疏水单体加量为1%,体系pH值为7,引发温度为2℃。

用SPSS软件对正交实验结果进行方差分析,通过检验水平 P 值的大小来描述各因素对聚合物黏度的影响程度,分析数据如表4所示。

表4 方差分析表

变异来源	离差平方和 (SS)	自由度 (df)	均方和 (MS)	显著性差异水平(F)	检验水平(P)
AM、AMPS物质的量比	6.658	3	2.219	3.803	0.031
支化单体加量	292.287	3	97.429	166.980	0.0004
疏水单体加量	38.376	3	12.792	21.924	0.003
pH值	2.812	3	0.937	1.607	0.227
引发温度	0.095	3	0.032	0.054	0.983

由表4可以看出: P (引发温度)为0.983 $>$ 0.05,差异不显著,说明体系引发温度对聚合物黏度的影响较小; P (pH值)为0.227,0.05 $<$ P (pH值) $<$ P (引发温度),差异不显著,说明体系pH值对聚合物溶液黏度的影响相对较小,影响能力比引发温度大;0.01 $<$ P (AM、AMPS物质的量比) $<$ 0.05,差异显著,说明AM、AMPS物质的量比对聚合物溶液黏度的影响较为明显; P (疏水单体加量) $<$ 0.01、 P (支化单体加量) $<$ 0.01,有极显著差异,说明疏水单体加量和支化单体加量对聚合物溶液黏度的影响显著。由方差分析可以看出,对无规微支化微交联聚合物的溶液黏度影响因素的主次关系为:支化单体加量 $>$ 疏水单体加量 $>$ AM、AMPS物质的量比 $>$ 体系pH值 $>$ 引发温度。按照正交试验分析得到的无规微

支化微交联聚合物的最优实验条件为:AM、AMPS物质的量比为5:1,支化单体加量为0.5%,疏水单体加量为1%,体系pH值为7,引发温度为2℃。

2.2 无规微支化微交联聚合物的性能

2.2.1 基本理化性能

按照中国石油天然气行业标准SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》中规定的测试方法对聚合物的理化性能进行测定,该聚合物的特性黏数为2868 mL/g,与常规线性高分子聚合物的特性黏数基本一致,比常规线性疏水缔合聚合物的特性黏数高一倍;其不溶物含量为0.12%,与常规线性高分子聚合物基本一致,比疏水缔合聚合物的低。此外该聚合物的固含量为91.3%,残余单体含量为73 mg/L。

2.2.2 聚合物溶液的黏度

按照1.2.2中规定的测试方法对聚合物的表观黏度进行测定,无规微支化微交联聚合物的表观黏度1为20.6 mPa·s,远大于中国石化胜利油田的黏度要求(12.5 mPa·s);表观黏度2为62.67 mPa·s,远大于中国石油大庆油田的黏度要求(45 mPa·s),且其在矿化度40 000 mg/L、钙镁总量2500 mg/L的盐水中黏度可达到14.8 mPa·s,黏度高于胜利油田驱油剂II型、III型溶液黏度,说明合成的聚合物具有优异的耐盐性能。

2.2.3 聚合物的热稳定性

聚合物驱的见效期一般在半年以上,聚合物长期处于地层环境中,因此聚合物在地层应具有长期稳定性。

用矿化度为40 000 mg/L模拟盐水III配制的质量浓度为1 500 mg/L的无规微支化微交联聚合物的溶液,在95℃高温下长期老化180 d的黏度保留率如图1所示。无规微支化微交联聚合物的溶液在矿化度40 000 mg/L、95℃高温老化180 d的黏度为

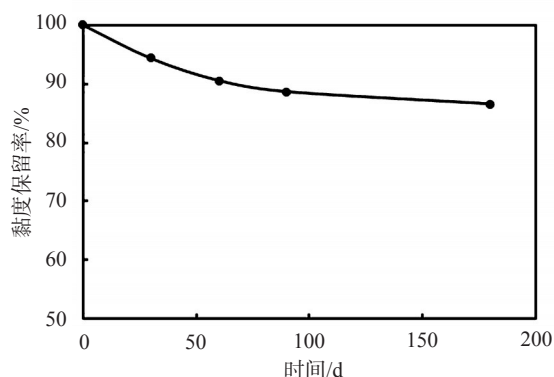


图1 放置不同时间后聚合物溶液的黏度保留率

12.8 mPa·s,黏度保留率可达到85%以上。老化后无规微支化微交联缔合聚合物溶液仍可满足驱油剂对驱油黏度要求,聚合物溶液在地层具有较优异的长期稳定性。

3 结论

采用分子结构设计思路,从高分子的一级、二级结构入手对聚合物结构进行设计,对高分子的高级结构、分子链聚集状态进行分析整合,合成了无规微支化微交联缔合聚合物,聚合物对温度及二价金属离子的敏感程度降低。

对合成无规微支化微交联缔合聚合物溶液黏度影响因素的主次关系为:支化单体加量>疏水单体加量>AM、AMPS物质的量比>体系pH值>引发温度。当AM、AMPS物质的量比为5:1,支化单体加量为0.5%,疏水单体加量为1%,体系pH值为7,引发温度为2℃时合成聚合物溶液具有最高的黏度。

与常规线性疏水缔合聚合物相比,合成的无规微支化微交联缔合聚合物具有较高的特性黏数、更低的不溶物含量、更高的聚合物黏度、更优异的热稳定性能,在矿化度40 000 mg/L、95℃高温老化180 d后的黏度保留率可达到85%以上。

参考文献:

[1] AFOLABI R O, OLUYEMI G F, OFFICER S, et al.

- Hydrophobically associating polymers for enhanced oil recovery- Part A: A review on the effects of some key reservoir conditions [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2019, 180:681-698.
- [2] 闵敬丽. 聚丙烯酰胺类耐温抗盐聚合物的合成及其性能研究[D]. 济南:山东大学, 2017.
- [3] CHEN J, AN R, HAN L L, et al. Tough hydrophobic association hydrogels with self-healing and reforming capabilities achieved by polymeric core-shell nanoparticles [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2019, 99: 460-467.
- [4] 伊卓, 刘希, 方昭, 等. 三次采油耐温抗盐聚丙烯酰胺的结构与性能[J]. *石油化工*, 2015, 44(6): 770-777.
- [5] 刘存辉, 石响, 韩英波, 等. 海上油田驱油用聚丙烯酰胺的研究[J]. *当代化工*, 2020, 49(5): 893-898.
- [6] 何相洋. 高温、高矿化度油藏的聚合物驱油剂性能评价[D]. 大庆:东北石油大学, 2015.
- [7] 李新勇, 罗攀登, 刘坤, 等. 含有吗啉基的耐温抗盐聚合物合成及性能[J]. *当代化工*, 2020, 49(5):838-841.
- [8] 姜祖明. 疏水缔合聚合物溶液性能及其驱油效果[J]. *科学技术与工程*, 2020(20):8152-8156.
- [9] Carvente P A, Textle H M, Moro G S, et al. Synthesis of linear and branched hydrophobically associating multiblock copolymers via a one-pot process[J]. *J Polym Res*, 2020, 27(8): 1-11.
- [10] ZHANG R J, ZHAO J L, WANG X K, et al. Synthesis of hydrophobically associating polymers and the application as oil-displacing agent[J]. *Mater Sci Forum*, 2020, 991: 185-190.
- [11] 祝仰文. 微支化微交联聚丙烯酰胺的合成及性能研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(2): 179-184.
- [12] 曹绪龙, 胡岳, 宋新旺. 聚丙烯酰胺类疏水缔合物的增黏因素研究[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(9): 2037-2042.

Synthesis and Properties of Random Microbranched/Microcrosslinked Associative Polymers

ZHANG Feng¹, WANG Qixuan¹, WANG Haofan¹, WANG Yuxin², LIU Bofeng¹, LYU Long¹

(1. Engineering Technology Institute, Yumen Oilfield Branch Company, PetroChina, Jiuquan, Gansu 735000, P R of China; 2. Laojunmiao Oil Production Plant, Yumen Oilfield Branch Company, PetroChina, Jiuquan, Gansu 735000, P R of China)

Abstract: In order to improve the temperature resistance and salt resistance of polyacrylamide oil displacement agent, the molecular structure design idea was adopted to design the polymer structure from the primary and secondary structures of the polymer, and the advanced structure and molecular chain aggregation state of the polymer were analyzed and integrated. Taking AM and AMPS as the main monomers, a random micro-branched/micro-crosslinking associative polymer was synthesized by introducing self-made hydrophobic monomer and branched monomer. The effects of AM/AMPS ratio, branched monomer dosage, hydrophobic monomer dosage, pH value and initiation temperature on the viscosity of the polymer were studied by orthogonal test, and the temperature resistance and salt resistance of the polymer were studied. The results showed that the order of the influence of various factors on polymer viscosity was as follows: branched monomer dosage > hydrophobic monomer dosage > AM/AMPS molar ratio > pH value > initiation temperature. When the molar ratio of AM to AMPS was 5:1, the amount of branched monomer was 0.5%, the amount of hydrophobic monomer was 1%, pH value of the system was 7, and the initiation temperature was 2℃, the obtained polymer had the highest viscosity. The synthesized random micro-branched/micro-crosslinking associative polymer had high intrinsic viscosity of 2 868 mL/g, lower insoluble content of 0.12%, higher polymer viscosity and better thermal stability. The viscosity of the polymer solution with the concentration of 1 500 mg/L was 12.8 mPa·s after aging for 180 d at high temperature of 95℃ and at salinity of 40 000 mg/L, and the viscosity retention rate could reach more than 85%. After aging, the random micro-branched/micro-crosslinked association polymer solution could still meet the viscosity requirements of oil displacement agents, and the polymer solution had excellent long-term stability in the formation.

Keywords: polyacrylamide; micro-branch; micro-crosslinking; hydrophobic association; EOR